

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 septembre 2017 (21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/157759 A1

(51) Classification internationale des brevets :
F16C 33/04 (2006.01) *C04B 35/111* (2006.01)
G04B 31/004 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/055575

(22) Date de dépôt international :
9 mars 2017 (09.03.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
16160506.8 15 mars 2016 (15.03.2016) EP

(71) Déposants : THE SWATCH GROUP RESEARCH
AND DEVELOPMENT LTD [CH/CH]; Rue des Sors 3,
2074 Marin (CH). EMPA, SWISS FEDERAL LABO-
RATORIES FOR MATERIALS TESTING AND RE-
SEARCH [CH/CH]; Überlandstrasse 129, 8600 Düb-
endorf (CH).

(72) Inventeurs : LUEBBE, Henning; Chemin de la Pierre
Grise 40, 2502 Bienne (CH). KUBRIN, Roman; Düb-
endorfstrasse 189, 8051 Zürich (CH). BLUGAN, Gurdial;
Gärtnerstrasse 8, 8600 Dübendorf (CH). KUEBLER, Ja-
kob; Steckbornerstrasse 22, 8535 Herdern (CH).

(74) Mandataire : ICB INGÉNIEURS CONSEILS EN BRE-
VETS SA; A l'attention de T. Ravenel, Fbg de l'Hôpital 3,
2001 Neuchâtel (CH).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : OPAQUE RED POLYCRYSTALLINE CERAMICS

(54) Titre : CERAMIQUE POLYCRISTALLINE ROUGE OPAQUE

(57) Abstract : The invention relates to polycrystalline ceramics formed exclusively from alumina, chromium oxide and magnesium oxide, yielding opaque red ceramics with a toughness of more than 2.8 MPa.m^{1/2}.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une céramique polycristalline uniquement formée à base d'alumine, d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium permettant d'obtenir une céramique rouge opaque avec une ténacité supérieure à 2,8 MPa.m^{1/2}.



WO 2017/157759 A1

Céramique polycristalline rouge opaque

Domaine de l'invention

- 5 L'invention se rapporte à une céramique polycristalline rouge opaque et à un procédé de fabrication d'une telle céramique.

Arrière-plan de l'invention

- Il est connu depuis les années soixante-dix de former des coussinets à base de céramique polycristalline. En effet, s'agissant de coussinets
10 habituellement formés à partir de rubis monocristallin qui est transparent, les études des années soixante-dix, comme, par exemple, dans le document GB 2,010,236, ont consisté à fabriquer des coussinets à base de céramique polycristalline capables de remplacer, à moindre coût, le rubis monocristallin, c'est-à-dire s'en approchant le plus possible quant à la
15 couleur et la transparence.

- Le document GB 2,010,236 propose ainsi de former une céramique polycristalline à base d'alumine, d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium et d'y ajouter de l'oxyde strontium afin d'obtenir une céramique polycristalline proche d'un rubis monocristallin tant en terme de couleur que
20 de transparence.

- Toutefois, si cette composition peut donner satisfaction pour remplacer le rubis monocristallin, les céramiques polycristallines connues ne donnent en revanche pas satisfaction en termes d'apparence (couleur trop rose et trop transparente) et de caractéristiques mécaniques (ténacité
25 K_c trop basse) pour qu'elles puissent être utilisées pour une pièce de l'habillage d'une pièce d'horlogerie.

Résumé de l'invention

Le but de la présente invention est de pallier tout ou partie les inconvénients cités précédemment en proposant une céramique polycristalline de couleur rouge et opaque pour une épaisseur habituelle de
5 pièce d'habillage d'une pièce d'horlogerie tout en ayant une ténacité supérieure ou égale à $2,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

A cet effet, l'invention se rapporte à une céramique polycristalline uniquement formée à base d'alumine, d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium caractérisée en ce que la céramique polycristalline comporte
10 entre 0,8% et 1,2% d'oxyde de chrome en masse totale de la céramique polycristalline et entre 0,03% et 0,09% d'oxyde de magnésium en masse totale de la céramique polycristalline permettant d'obtenir une céramique rouge avec une ténacité (K_c) au moins égale à $2,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Ainsi, de manière surprenante, il a été trouvé qu'en variant
15 uniquement les proportions d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium par rapport à celle d'alumine, il est possible d'obtenir tous les avantages souhaités. Il est apparu, grâce notamment à la ténacité K_c étonnamment haute obtenue, qu'il était possible d'incruster, postérieurement à la fabrication de la céramique polycristalline, des inserts métalliques comme
20 par exemple selon le procédé divulgué dans le document EP 2 315 673 incorporé par référence à la présente description.

Par conséquent, contrairement aux études des années soixante-dix, comme, par exemple, le document GB 2,010,236, il est apparu qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres oxydes métalliques pour améliorer
25 l'apparence et/ou les caractéristiques mécaniques.

Conformément à d'autres variantes avantageuses de l'invention :

- la céramique polycristalline comporte une densité au moins égale à $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$;
- la céramique polycristalline comporte un espace colorimétrique
30 CIELAB dont l'angle de teinte (H) est compris en 19° et 27° ;

- la céramique polycristalline comporte un espace colorimétrique CIELAB dont la composante L* est comprise entre 37 et 45, la composant a* comprise entre 15 et 26 et la composante b* comprise entre 5 et 13 ;

- 5 - la céramique polycristalline comporte sensiblement 98,92% d'alumine, sensiblement 1,02% d'oxyde de chrome, et sensiblement 0,06% d'oxyde de magnésium.

De plus, l'invention se rapporte à une pièce d'horlogerie caractérisée en ce qu'elle comporte un organe tout ou partie formé à l'aide d'une
10 céramique polycristalline selon l'une des variantes précédentes.

Enfin, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une céramique polycristalline rouge et opaque caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes suivantes :

- 15 a) former un mélange sous forme de poudre comportant entre 0,5 mol% et 0,8 mol% de cations de chrome, entre 0,04 mol% et 0,12 mol% de cations de magnésium et le reste en cations d'aluminium sous forme d'alumine ;
b) broyer la poudre ;
c) réaliser une atomisation de la poudre broyée afin d'obtenir des
20 granulats ;
d) mettre en forme les granulats afin d'obtenir un corps vert ;
e) transformer le corps vert en céramique pour obtenir la céramique polycristalline.

Conformément à d'autres variantes avantageuses de l'invention :

- 25 - l'étape a) est réalisée par voie liquide ;
- les granulats obtenus lors de l'étape c) sont sensiblement sphériques et comportent un diamètre compris entre 30 et 120 μm ;
- l'étape d) comporte un pressage des granulats dans un moule ;
- l'étape e) comporte un frittage du corps vert.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

Comme expliqué ci-dessus, l'invention se rapporte à une céramique polycristalline formée à base d'alumine, d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium et notamment une pièce d'habillage formée à base d'une telle
5 céramique polycristalline.

Cette pièce d'habillage a été imaginée pour des applications dans le domaine horloger. On peut, à titre d'exemple, envisager de former un boîtier, un cadran, un affichage, un décor, un index, une applique, un réhaut, une lunette, un poussoir, une couronne, un fond de boîtier, une
10 aiguille ou un bracelet totalement ou partiellement à base d'une céramique polycristalline selon l'invention.

L'étude initiale avait pour objet la fabrication d'une céramique polycristalline rouge et opaque comportant des caractéristiques mécaniques aptes à former une pièce de l'habillage d'une pièce
15 d'horlogerie. L'étude a commencé par sélectionner des céramiques à base d'alumine et de zircone qui sont les bases généralement utilisées en horlogerie. Toutefois, il est apparu qu'il était difficile d'obtenir des céramiques à base de zircone avec une couleur satisfaisante et qu'il était difficile d'obtenir des céramiques à base d'alumine avec des
20 caractéristiques mécaniques satisfaisantes.

L'étude a arbitrairement privilégié l'approche d'une couleur satisfaisante, c'est-à-dire rouge et opaque, et a, par conséquent, sélectionné un développement de céramique à base d'alumine. Toutefois, de manière surprenante, il a été trouvé au fil des tests de fabrication que
25 suivant les proportions d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium par rapport à celle d'alumine, qu'il est possible d'obtenir tous les avantages souhaités et notamment d'obtenir une ténacité K_{IC} suffisante, c'est-à-dire typiquement supérieure ou égale à $2,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$, qui permet d'utiliser la céramique polycristalline pour n'importe quelle pièce d'habillage d'une
30 pièce d'horlogerie.

Etonnamment, il est même apparu, grâce notamment à la ténacité K_c ainsi obtenue, qu'il était possible d'incruster, postérieurement à la fabrication de la céramique polycristalline, des inserts métalliques comme, par exemple, selon le procédé divulgué dans le document EP 2 315 673
5 incorporé par référence à la présente description.

On comprend donc que, contrairement aux études des années soixante-dix, comme, par exemple, le document GB 2,010,236, il est apparu qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres oxydes métalliques pour améliorer l'apparence et/ou les caractéristiques mécaniques.

10 Pour obtenir ces avantages, la céramique polycristalline comporte, selon l'invention, entre 0,8% et 1,2% d'oxyde de chrome en masse totale de la céramique polycristalline et entre 0,03% et 0,09% d'oxyde de magnésium en masse totale de la céramique, le reste étant formé par de l'alumine, afin d'obtenir une céramique rouge avec une ténacité K_c au moins égale à 2,8
15 MPa.m^{1/2}.

La couleur rouge, selon l'invention, signifie que la céramique comporte un espace colorimétrique CIELAB (norme ISO 11664-4 définie par la Commission Internationale de l'Eclairage) dont la composante L^* est comprise entre 37 et 45, la composant a^* comprise entre 15 et 26 et la
20 composante b^* comprise entre 5 et 13.

Cet espace colorimétrique CIELAB comporte, selon l'invention, un angle de teinte H (connu sous les termes anglais « Hue angle »), c'est-à-dire la pente que forme les coordonnées des composantes a^* et b^* par rapport au point d'origine pour lequel les composantes a^* et b^* sont égales
25 à 0, qui est compris en 19° et 27°.

Le caractère opaque signifie un facteur de transmission, parfois appelé transmittance, inférieur ou égale à environ 9% pour une épaisseur de céramique d'environ 400 μ m et une source lumineuse combinant toutes les longueurs d'onde (lumière blanche).

Le tableau 1 ci-dessous regroupe les caractéristiques mécaniques de cinq exemples de l'étude :

	Al ₂ O ₃ %	Cr ₂ O ₃ %	MgO %	<i>d</i> g.cm ⁻³	dureté HV	K _c MPa.m ^{1/2}
1	98,96	1,02	0,02	3,95	1820	2,5
2	98,95	1,02	0,03	3,90	1870	2,8
3	98,92	1,02	0,06	3,98	2050	3,0
4	98,87	1,02	0,11	3,97	1910	2,4
5	98,83	1,02	0,15	3,96	1920	2,3

Tableau 1

Le tableau 2 ci-dessous regroupe les caractéristiques colorimétriques des cinq exemples du tableau 1 :

	L*	a*	b*	C	H _°
1	44,9	23,4	10,6	25,7	23,6
2	44,5	25,9	12,7	28,9	26,2
3	41,2	20,7	8,6	22,4	22,5
4	43,0	22,1	9,6	24,1	23,6
5	42,5	22,2	10,2	24,4	24,6

Tableau 2

Chaque tableau a été formé avec la moyenne des valeurs de plusieurs échantillons pour chaque composition. Les valeurs de ténacité K_c ont été obtenues à partir de mesures de dureté Vickers selon une charge de 3 kgf à l'aide d'un microduromètre Wolpert DIA Testor 2N. Les valeurs de l'espace colorimétrique CIELAB ont été obtenues sur les échantillons polis à l'aide d'un spectrophotomètre Konika Minolta CM 3610A.

La proportion d'oxyde de chrome influence la couleur rouge de la céramique polycristalline à base d'alumine. Une faible proportion donnera

une teinte rouge pâle et, une trop forte proportion, une teinte rose soutenue. Lors de l'étude pour obtenir une céramique rouge, une proportion entre 0,8% et 1,2% d'oxyde de chrome en masse totale de la céramique polycristalline a été maintenue, et, de manière préférée, autour de 1% d'oxyde de chrome en masse totale de la céramique polycristalline.

On remarque que l'étude est portée plus particulièrement sur l'étude des variations de couleur et des caractéristiques mécaniques de la céramique polycristalline en fonction de la variation de la proportion d'oxyde de magnésium avec un taux autour de 1% d'oxyde de chrome en masse totale de la céramique polycristalline.

En effet, il a été trouvé que le taux d'oxyde de magnésium dans la céramique polycristalline finale influence l'angle de teinte H , la densité d et la ténacité K_c . Ainsi, comme visible, dans les tableaux 1 et 2, le taux d'oxyde de magnésium dans la céramique polycristalline est préférentiellement maintenu entre 0,03% et 0,09% d'oxyde de magnésium en masse totale de la céramique polycristalline afin de pouvoir bénéficier aussi bien d'une couleur rouge opaque que de caractéristiques mécaniques suffisamment hautes.

En effet, après la lecture du tableau 1, on s'aperçoit, de manière surprenante, que la ténacité K_c augmente puis redescend brutalement à la même valeur que pour de faible teneur en oxyde de magnésium. Dans le même temps, on voit que, pour le même procédé de fabrication comme expliqué ci-dessous, les valeurs de densité d restent sensiblement équivalentes sauf pour l'exemple 2 qui est de plus faible densité.

Le tableau 2 révèle, également de manière surprenante, que l'espace colorimétrique des céramiques polycristallines suit une tendance proche de celle de la ténacité, c'est-à-dire augmente puis redescend brutalement à la même valeur que pour de faible teneur en oxyde de magnésium. Toutefois, on s'aperçoit que le point d'inflexion est décalé vers une plus faible valeur en oxyde de magnésium que pour la ténacité et suit une courbe sensiblement inverse à celle de la densité d .

L'exemple 3 de céramique polycristalline obtenu lors de l'étude a donné le meilleur résultat tant au niveau de la couleur que des caractéristiques mécaniques. L'exemple 3 comporte sensiblement 98,92% d'alumine (Al_2O_3), sensiblement 1,02% d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), et
5 sensiblement 0,06% d'oxyde de magnésium (MgO) avec une densité d égale à $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$ et une ténacité K_{IC} égale à $3,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

De plus, l'exemple 3 comporte un espace colorimétrique CIELAB dont la composante L^* est sensiblement égale à 41,2, la composant a^* égale à 20,7 et la composante b^* égale à 8,6 donnant un angle de teinte H
10 égal à $22,5^\circ$. Cette couleur peut être considérée comme une couleur rouge profond du type bordeaux et opaque car elle a révélé un facteur de transmission T sensiblement égal à 7,5% pour une épaisseur de céramique d'environ $410 \mu\text{m}$ et une source lumineuse combinant toutes les longueurs d'onde (lumière blanche) à l'aide d'un conoscope Eldim EZ-Lite.

Un exemple de procédé de fabrication permettant d'obtenir une
15 céramique polycristalline selon l'invention va maintenant être expliqué. Préférentiellement selon l'invention, le procédé de fabrication est réalisé par voie liquide afin de garantir une meilleure homogénéisation des différents éléments pour ainsi obtenir une céramique polycristalline avec une couleur
20 bien saturée, homogène et colorée dans la masse.

Le procédé comporte une première étape destinée à former un mélange sous forme de poudre des différents éléments. Plus précisément, la première étape, en masse totale de poudre, entre 0,5 mol% et 0,8 mol% de cations de chrome, entre 0,04 mol% et 0,12 mol% de cations de
25 magnésium et le reste en cations d'aluminium à l'aide d'alumine.

La première étape comporte une première phase destinée à préparer séparément de la poudre d'alumine, des sels de chrome et des sels de magnésium.

Lors de l'étude, les sels de chrome ont été préparés à partir de
30 nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et les sels de magnésium à partir

d'acétate de magnésium $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, les sels de chrome et/ou de magnésium pourraient être apportés sous d'autres formes telles que des nitrates ou hydroxydes.

Lors d'une deuxième phase, la poudre d'alumine, les sels de chrome
5 et les sels de magnésium sont mélangés dans de l'eau et soumis à une agitation jusqu'à obtenir une coloration homogène de la solution. A titre d'exemple, dans le cas de l'exemple 3, 300 g de poudre d'alumine, 16,24 g de nitrate de chrome et 1 g d'acétate de magnésium ont été mélangés avec 280 ml d'eau distillée.

10 Le procédé se poursuit avec une troisième phase de séchage de la suspension afin d'obtenir une poudre du mélange de la deuxième phase. La troisième phase peut, par exemple, être obtenue à l'aide d'un évaporateur rotatif destiné à enlever l'eau de la solution.

La première étape se termine par une quatrième phase de
15 calcination de la poudre destinée à retirer les éléments apportés avec les sels de chrome et des sels de magnésium comme, par exemple, les groupements nitrates ou acétates ou de l'eau. Une telle quatrième phase peut être obtenue par un traitement thermique à plusieurs centaines de degrés Celsius. A la fin de la première étape, une poudre granulée est ainsi
20 obtenue. A titre d'exemple, dans le cas de l'exemple 3, un mélange, après calcination à 600°C , comportant 0,68 mol% de cations de chrome, 0,08 mol% de cations de magnésium et 99,24 mol% de cations d'aluminium sous forme d'alumine, sous forme de poudre est obtenu.

La deuxième étape du procédé est destinée à broyer la poudre
25 granulée afin d'obtenir une poudre homogène en terme de taille de grains. Une telle deuxième étape peut être effectuée à sec ou sous forme liquide.

La troisième étape du procédé est destinée à réaliser une atomisation de la poudre broyée afin d'obtenir des granulats sensiblement sphériques et homogènes dont le diamètre est compris entre 30 et $120\ \mu\text{m}$.
30 Une telle troisième étape peut être effectuée à l'aide d'une tour

d'atomisation habituelle en utilisant un (ou plusieurs) adjuvant(s), comme, par exemple, un liant organique, destiné(s) à faciliter l'atomisation.

Une quatrième étape est destinée à mettre en forme les granulats afin de former un corps vert de la forme de la pièce finale souhaitée pour la
5 céramique polycristalline. Une telle quatrième étape peut être obtenue, par exemple, par pressage des granulats dans un moule.

Enfin, le procédé se termine avec une cinquième étape destinée à transformer le corps vert en céramique polycristalline selon l'invention. La cinquième étape peut, par exemple, comporter une première phase de
10 déliantage destinée à retirer du corps vert tout adjuvant apporté lors de l'atomisation puis une deuxième phase de frittage. Chaque phase est principalement caractérisée par la température appliquée au corps vert. Ainsi, la température lors de la première phase peut être comprise entre 300 et 700°C alors que la température, lors de la deuxième phase, est
15 comprise entre 1400 et 1700°C. A titre d'exemple, dans le cas de l'exemple 3, une première phase à 600°C puis une deuxième phase à 1600°C sous air est effectuée.

A titre d'exemple, dans le cas de l'exemple 3, des pièces d'habillage ont été fabriquées pour des pièces d'horlogerie comme notamment une
20 lunette et une phase de lune. Ainsi, dans le cas de l'exemple 3, le procédé a permis d'obtenir une céramique rouge opaque qui comporte sensiblement 98,92% d'alumine (Al_2O_3), sensiblement 1,02% d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), et sensiblement 0,06% d'oxyde de magnésium (MgO) avec une densité d égale à 3,98 g.cm⁻³.

25 Plus précisément, après mesure par spectrophotométrie, la céramique polycristalline de l'exemple 3 comporte un espace colorimétrique CIELAB dont la composante L^* est sensiblement égale à 41,2, la composant a^* égale à 20,7 et la composante b^* égale à 8,6 donnant un angle de teinte H égale à 22,5° correspondant à une couleur opaque rouge
30 profond du type bordeaux du plus bel effet pour une pièce d'horlogerie.

Enfin, après mesure, la céramique polycristalline de l'exemple 3 comporte une ténacité K_{IC} égale à 3,0 MPa.m^{1/2} ce qui, étonnamment s'agissant d'une céramique à base d'alumine, permet d'incruster, postérieurement à la fabrication de la céramique polycristalline, des inserts
5 métalliques comme, par exemple, selon le procédé divulgué dans le document EP 2 315 673 incorporé par référence à la présente description. Il a notamment été possible d'incruster une graduation en alliage métallique amorphe dans une lunette fabriquée à partir d'une céramique rouge opaque de l'exemple 3 selon l'invention.

10 Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à l'exemple illustré mais est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art. En particulier, l'invention ne saurait se limiter à une pièce d'habillage ou même au domaine horloger. Ainsi, à titre d'exemple, rien n'empêche d'utiliser la céramique polycristalline selon
15 l'invention pour une application dans le domaine des arts de la table, de la bijouterie ou de la joaillerie.

De plus, l'étude a également révélé que la quatrième étape destinée à mettre en forme les granulats peut influencer la couleur de la céramique polycristalline finale. Il a été montré que des rouges plus profonds ou plus
20 pâles pour chaque composition des exemples 1 à 5 ci-dessus peuvent être obtenus suivant la méthode mise en œuvre. Après analyse, c'est, en fait, la densité de la céramique polycristalline qui va engendrer la variation de son espace colorimétrique.

Pour les tableaux 1 et 2, le procédé mis en œuvre est resté
25 rigoureusement le même afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. Plus précisément, la quatrième étape a toujours utilisé un pressage à l'aide d'une presse uniaxiale industrielle où on contrôle uniquement le déplacement.

Des mesures complémentaires ont été réalisées à l'aide d'une
30 quatrième étape alternative comportant un pressage uniaxial à froid (également connu sous l'abréviation UP) suivi d'un pressage isostatique à

froid (également connu sous l'abréviation CIP). Le pressage uniaxial à froid permet à la presse de choisir non pas un déplacement prédéterminé mais une pression déterminée à appliquer sur les granulats dans le moule alors que, pour le pressage isostatique à froid, l'échantillon est immergé dans un bain (d'eau ou d'huile) qui est ensuite pressurisé.

Le tableau 3 ci-dessous regroupe les caractéristiques mécaniques des variations 3' et 5' des exemples 3 et 5 dues au pressage :

	L*	a*	b*	C	H °	d g.cm ⁻³
3	41,2	20,7	8,6	22,4	22,5	3,98
3'	38,7	18,3	6,7	19,5	20,2	3,99
5	42,5	22,2	10,2	24,4	24,6	3,96
5'	37,5	15,4	5,5	16,3	19,8	4,00

Tableau 3

Le tableau 3 montre immédiatement que la densité d obtenue est plus haute pour les mêmes proportions (exemple 3 ou 5 vers exemple 3' ou 5') d'alumine, d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium dans la céramique polycristalline. On s'aperçoit que cette densité d plus élevée influence la couleur rouge obtenue en rendant le rouge plus profond.

On comprend donc que, pour une même composition de céramique polycristalline selon l'invention, plus la densité d est élevée, plus l'angle de teinte H est diminué, et, inversement, moins la densité d est élevée, plus l'angle de teinte H est augmenté. Avantagusement selon l'invention, la céramique polycristalline comporte, préférentiellement, une densité au moins égale à 3,9 g.cm⁻³ afin de maintenir les avantages de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Céramique polycristalline uniquement formée à base d'alumine, d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium caractérisée en ce que la céramique polycristalline comporte entre 0,8% et 1,2% d'oxyde de chrome
5 en masse totale de la céramique polycristalline et entre 0,03% et 0,09% d'oxyde de magnésium en masse totale de la céramique polycristalline permettant d'obtenir une céramique rouge avec une ténacité (K_{IC}) au moins égale à 2,8 MPa.m^{1/2}.

2. Céramique polycristalline selon la revendication précédente,
10 caractérisée en ce que la céramique polycristalline comporte une densité au moins égale à 3,9 g.cm⁻³.

3. Céramique polycristalline selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la céramique polycristalline comporte un espace colorimétrique CIELAB dont l'angle de teinte (H) est compris en 19° et 27°.

15 4. Céramique polycristalline selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la céramique polycristalline comporte un espace colorimétrique CIELAB dont la composante L* est comprise entre 37 et 45, la composant a* comprise entre 15 et 26 et la composante b* comprise entre 5 et 13.

20 5. Céramique polycristalline selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la céramique polycristalline comporte sensiblement 98,92% d'alumine, sensiblement 1,02% d'oxyde de chrome, et sensiblement 0,06% d'oxyde de magnésium.

6. Pièce d'horlogerie caractérisée en ce qu'elle comporte un
25 organe tout ou partie formé à l'aide d'une céramique polycristalline selon l'une des revendications précédentes.

7. Procédé de fabrication d'une céramique polycristalline caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes suivantes :

- a) former un mélange sous forme de poudre comportant entre 0,5 mol% et 0,8 mol% de cations de chrome, entre 0,04 mol% et 0,12 mol% de cations de magnésium et le reste en cations d'aluminium sous forme d'alumine ;
- 5 b) broyer la poudre ;
- c) réaliser une atomisation de la poudre broyée afin d'obtenir des granulats ;
- d) mettre en forme les granulats afin d'obtenir un corps vert ;
- e) transformer le corps vert en céramique pour obtenir la céramique polycristalline.
- 10

8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée par voie liquide.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que les granulats obtenus lors de l'étape c) sont sensiblement sphériques et
- 15 comportent un diamètre compris entre 30 et 120 μm .

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'étape d) comporte un pressage des granulats dans un moule.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'étape e) comporte un frittage du corps vert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/055575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F16C33/04 G04B31/004 C04B35/111
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B F16C G04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 010 236 A (CITIZEN WATCH CO LTD) 27 June 1979 (1979-06-27) cited in the application page 1, line 45 - line 65 page 2, line 53 - page 3, line 3 -----	1-11
A	US 3 026 210 A (COBLE ROBERT L) 20 March 1962 (1962-03-20) figure 1 column 3, line 41 - line 65 -----	1,7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2017

Date of mailing of the international search report

05/04/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meister, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/055575

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2010236	A	27-06-1979	CH 641429 A5	29-02-1984
			DE 2852140 A1	07-06-1979
			GB 2010236 A	27-06-1979
			JP S5477606 A	21-06-1979
			JP S5742584 B2	09-09-1982
			US 4204874 A	27-05-1980

US 3026210	A	20-03-1962	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/055575

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. F16C33/04 G04B31/004 C04B35/111
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C04B F16C G04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 010 236 A (CITIZEN WATCH CO LTD) 27 juin 1979 (1979-06-27) cité dans la demande page 1, ligne 45 - ligne 65 page 2, ligne 53 - page 3, ligne 3 -----	1-11
A	US 3 026 210 A (COBLE ROBERT L) 20 mars 1962 (1962-03-20) figure 1 colonne 3, ligne 41 - ligne 65 -----	1,7



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mars 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/04/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meister, Martin

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/055575

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2010236	A	27-06-1979	CH 641429 A5 29-02-1984
			DE 2852140 A1 07-06-1979
			GB 2010236 A 27-06-1979
			JP S5477606 A 21-06-1979
			JP S5742584 B2 09-09-1982
			US 4204874 A 27-05-1980

US 3026210	A	20-03-1962	AUCUN
